



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 27 187 A1** 2004.01.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 27 187.9**
(22) Anmeldetag: **18.06.2002**
(43) Offenlegungstag: **08.01.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 18/79**
C08G 18/48, C09D 175/08, A43B 13/04

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Schütte, Markus, Dr., 49074 Osnabrück, DE;
Kreyenschmidt, Martin, Dr., 49393 Lohne, DE;
Pohl, Wolfgang, Dr., 80797 München, DE;
Schmalkuche, Cord, 82110 Germering, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polyurethane mit hoher Kälteflexibilität**

(57) Zusammenfassung: Polyurethane, enthaltend ein Umsetzungsgemisch von einem

a) Polyisocyanatprepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 8 bis 25% mit einem

b) Polyetherol mit einer Hydroxylzahl von 20 bis 200, wobei das Polyisocyanatprepolymer (a) hergestellt wird durch Umsetzung von einem Polyisocyanat (a1) mit einer Polyetherolkomponente (a2), die eine Hydroxylzahl von 15 bis 250 aufweist und durch Alkoxylierung eines Triols als Startermolekül erhalten wurde, und,

dass das Polyetherol (b) durch Alkoxylierung eines Diols als Startermolekül erhalten wurde.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von einem Polyisocyanatprepolymeren (a) mit einem Polyetherol (b), wobei das Polyisocyanatprepolymer (a) hergestellt wird durch Umsetzung von einem Diisocyanat (a1) mit einer Polyetherolkomponente (a2), die durch Alkoxylierung eines Triols als Startermolekül erhalten wurde, und das Polyetherol (b) durch Alkoxylierung eines Diols als Startermolekül erhalten wurde. Ferner betrifft die Erfindung die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyurethane sowie deren Verwendung zur Herstellung von Schuhsohlen.

[0002] Polyurethane sind vielseitig verwendbare Werkstoffe. Mikrozelluläre Polyurethan-Schäume finden aufgrund ihrer Eigenschaften u.a. Anwendung im Automobil- und Schuhbereich. Wesentliches Kennzeichen dieser Schäume ist die Kombination aus leichtem, zelligen Kern und kompakter, zäher Haut. Das geringe Gewicht, die hohe Flexibilität sowie eine gute kälteisolierende Wirkung oder die guten stoßdämpfenden Eigenschaften machen mikrozelluläre PUR-Schäume zu idealen Werkstoffen für die Herstellung von Schuhsohlen.

[0003] In der Vergangenheit wurden zur Verschäumung physikalische Treibmittel aus der Klasse der halogensubstituierten Kohlenwasserstoffe (z.B. Trichlorfluormethan, Dichlorfluormethan, Dichlorfluorethan) eingesetzt. Die großflächige Exposition dieser Treibmittel in die Atmosphäre wird als eine der Ursachen für den Abbau der Ozonschicht der Erde und für die Verstärkung des Treibhauseffektes angesehen. Dies hat dazu geführt, dass die zukünftige Verwendung dieser Treibmittel durch rechtliche Vorgaben eingeschränkt worden ist. Der alternative Einsatz halogenfreier Treibmittel auf Basis von Alkanen oder Cycloalkanen konnte sich im Schuhbereich bislang aufgrund der Brennbarkeit der Komponenten nicht durchsetzen. Aus diesem Grunde wurden in den vergangenen Jahren große Anstrengungen unternommen, die bislang verwendeten physikalischen Treibmittel ganz oder zumindest größtenteils durch Wasser als chemisches Treibmittel zu ersetzen.

[0004] Die Verwendung von Wasser als Treibmittel bietet zusätzlich auch verarbeitungstechnische Vorteile. Die meisten physikalischen Treibmittel sind bei Raumtemperatur gasförmig und werden durch Sättigung der Polyol-Komponente durch Einleiten des Treibgases zudosiert. Da die Aufnahme des Treibmittels nie quantitativ erfolgt und auch ein Ausgasen während des Transports und der Lagerung der Komponenten nie vollständig verhindert werden kann, kommt es zu Verlusten an Treibmittel. Dies verursacht zusätzliche Kosten und kann während der Produktion zu einer undefinierten Verringerung der Dichte der Systeme führen. Ein Ersatz des physikalischen Treibmittels durch Wasser verhindert diese Probleme und erleichtert dagegen die Dosierung des Treibmittels.

[0005] Die Erhöhung des Wasseranteils in den bestehenden Rezepturen führt jedoch bislang zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und zu Problemen bei der Verarbeitung der Systeme (vgl. z.B. DE 40 32 148 A1, S. 2, Z. 19 ff.). Die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften äußert sich u.a. in verringerten Elastizitäten der Schäume, was den Tragekomfort der Schuhsohlen deutlich herabsetzt. Die im Vergleich zu physikalisch getriebenen Schäumen weniger ausgeprägte Hautausbildung verursacht Probleme bei der Verarbeitung der Systeme, da die Formteile eine veränderte Dimensionsänderung aufweisen. Des Weiteren erhöht sich die Bruchanfälligkeit der geschäumten Sohlen.

[0006] Eine in der Praxis übliche Methode zur Abschätzung der Bruchanfälligkeit von PUR-Systemen stellt der Dauerbiegetest nach DIN 53 543 dar. Dieser Test wird bei Raumtemperatur durchgeführt und erfolgt anhand von Prüfstreifen und Sohlen. Der Test gilt im Rahmen dieser Erfindung als bestanden, wenn die Rissverlängerung einer vor Beginn der Messungen angebrachten Vorschädigung von 2 mm nach 30000 bzw. 100000 Biegungen nicht mehr als 2 mm beträgt.

[0007] Für die Praxis ist zu beachten, dass Schuhsohlen im alltäglichen Gebrauch häufig großen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Insbesondere bei tiefen Temperaturen nehmen die Biegebeständigkeiten der bestehenden Systeme deutlich ab. Dies kann dazu führen, dass Sohlenbrüche bei Systemen auftreten können, die den bei Raumtemperatur durchgeführten Dauerbiege-Test einwandfrei bestanden haben. Aus diesem Grunde werden häufig ergänzend Tieftemperatur-Dauerbiegetests zur Vorhersage der Bruchanfälligkeit von Schuhsohlen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Praxis zeigt, dass in den meisten Fällen keine Korrelationen zwischen den Ergebnissen der Dauerbiegetests bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen gemacht werden können und daher beide Testverfahren unabhängig voneinander zur Beschreibung der Bruchanfälligkeit von Schuhsohlensystemen herangezogen werden müssen. Die hier beschriebenen Messungen erfolgten nach einer abgewandelten Form der DIN 53 543, bei der die Messung mit einer Biegemaschine in einem Klimaschrank bei -15°C erfolgt.

[0008] Rein wassergetriebene Systeme weisen schlechtere Dauerbiege- und insbesondere schlechtere Tieftemperatur-Dauerbiege Ergebnisse auf. Die bestehenden Lösungen auf Grundlage rein wassergetriebener Systeme geben jedoch keine Hinweise auf die Verbesserung der für die Praxis bedeutsamen Bruchanfälligkeit bei tiefen Temperaturen.

[0009] EP-A-0 314 347 beschreibt die Verwendung spezieller Prepolymere zur Herstellung von mikrozellulären PUR-Schäumen auf Polyetherol-Basis. In diesen Systemen kann auch ein Teil des physikalischen Treibmittels durch Wasser ersetzt werden. Die dabei eingesetzten Prepolymere bestehen neben Polyisocyanaten

(wie z.B. 4,4'-MDI) aus einer höhenmolekularen (z.B. Polyetherol) und einer niedermolekularen (z.B. Dipropylenglykol) gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, wobei das Gewichtsverhältnis von nieder- zu höhenmolekularer Komponente größer 6 ist.

[0010] EP-A-0 528 981 beschreibt ebenfalls Prepolymere aus Polyisocyanaten und gegenüber Isocyanaten reaktiver höher- und niedermolekularer Komponenten. Das Verhältnis von nieder- zu höhenmolekularer Komponente beträgt hier jedoch 0.01 bis 0.025 : 1.

[0011] Beide bestehenden Schriften lehren, dass ein Verzicht der niedermolekularen Komponente im Prepolymer zu einer Vielzahl von Problemen bei der Verarbeitung der Systeme führt. Hierzu zählen zu hohe Viskositäten und ungenügende Lagerstabilitäten der daraus resultierenden Prepolymere (siehe EP-B-0 314 347, Seite 2, Zeilen 29 ff.) und zu lange Entformzeiten der Formteile. Bislang eingesetzte Prepolymere, die aus Polyisocyanaten und ausschließlich höhenmolekularen gegenüber Isocyanat reaktiven Komponenten bestehen, sollen außerdem schlechtere mechanische Eigenschaften aufweisen. Beispiele hierzu finden sich in EP-B-0 588 981, S. 2, Z. 46 ff. und den dort zitierten Druckschriften.

[0012] DE-A-0 32 148 beschreibt die Herstellung rein wassergetriebener PUR-Schäume. Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch die Verwendung von speziellen Polyetherpolyolgemischen und speziellen Isocyanat-Prepolymeren gekennzeichnet. Das Polyetherpolyolgemisch ist u.a. dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polyetherdiol und ein Polyethertriol verwendet werden. Das Prepolymer ist durch eine mittlere Funktionalität von 2 bis 2,5 gekennzeichnet.

[0013] In keinem der genannten Patente finden sich Hinweise zur Verbesserung der Biegebeständigkeit der rein wassergetriebenen Schäume bei tiefen Temperaturen und der Erhöhung der Prozesssicherheit durch Erweiterung des bruch sicheren Verarbeitungsfensters (Indexbereich, bei dem der Dauerbiegetest bestanden wird).

[0014] Aufgabe der Erfindung war es daher, Polyurethanschaumstoffe bereitzustellen, die ausschließlich oder zu großem Anteil mit Wasser als Treibmittel hergestellt werden und einerseits im Vergleich zu physikalisch getriebenen Polyurethanschaumstoffen gleichwertige oder verbesserte Tieftemperatur-Dauerbiege-Eigenschaften, d.h. hohe Kälteflexibilität, aufweisen und andererseits ein gleiches oder sogar erweitertes Verarbeitungsfenster ermöglichen.

[0015] Die Aufgaben konnten durch ein durch Umsetzung von einem Polyisocyanatprepolymeren (a) mit einem Polyetherol (b) zu einem Polyurethan, wobei das Polyisocyanatprepolymer (a) durch Umsetzung von einem Diisocyanat (a1) mit einer Polyetherolkomponente (a2), die durch Alkoxylierung eines Triols als Startermolekül erhalten wurde, hergestellt wird und das Polyetherol (b) durch Alkoxylierung eines Diols als Startermolekül erhalten wurde.

[0016] Gegenstand der Erfindung sind daher Polyurethane, enthaltend ein Umsetzungsgemisch von einem

a) Polyisocyanatprepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 8 bis 25% mit einem

b) Polyetherol mit einer Hydroxylzahl von 20 bis 200 und

c) gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln in Gegenwart von

d) Wasser als Treibmittel,

e) Katalysatoren und

f) gegebenenfalls Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanatprepolymer (a) hergestellt wird durch Umsetzung von einem Polyisocyanat (a1) mit einer Polyetherolkomponente (a2), die eine Hydroxylzahl von 15 bis 250 aufweist und durch Alkoxylierung eines Triols als Startermolekül erhalten wurde, und, dass das Polyetherol (b) durch Alkoxylierung eines Diols als Startermolekül erhalten wurde.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von den erfindungsgemäßen Polyurethanen durch Umsetzung der vorstehend beschriebenen Komponenten a) bis f), wobei das Polyisocyanatprepolymer (a) hergestellt wird durch Umsetzung von einem Diisocyanat (a1) mit einer Polyetherolkomponente (a2), die eine Hydroxylzahl von 15 bis 250 aufweist und durch Alkoxylierung eines Triols als Startermolekül erhalten wurde, und, dass das Polyetherol (b) durch Alkoxylierung eines Diols als Startermolekül erhalten wurde.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von kompakten und zelligen Polyurethanen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyurethanformkörper mit mikrozellulärem Kern und kompakter Oberfläche, sogenannten Integralschaumstoffen, verwendet. Im Rahmen dieser Erfindung bezieht sich der Begriff Integralschaumstoff auf Integralschaumstoffe gemäß DIN 7726.

[0019] Insbesondere betrifft die Erfindung Integralweichschaumstoffe auf Basis von Polyurethanen mit einer Dichte 100 bis 1000 kg/m³, bevorzugt von 150 bis 800 kg/m³, einer Shore Härte im Bereich von 20 bis 90 A, einer Zugfestigkeiten bis 20 N/mm², einer Dehnung bis 800% und Weiterreißfestigkeit bis 45 N/mm.

[0020] Gegenstand der Erfindung sind ferner die durch die erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyurethane und deren Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Schuhsohlen.

[0021] Die zur Herstellung der Isocyanat-Prepolymere (a) verwendeten Polyisocyanate (a1) umfassen die

aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate sowie beliebige Mischungen daraus. Beispiele sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI), Tetramethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat-Trimere, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Hexamethylendiisocyanat-Trimere, Isophorondiisocyanat-Trimer, 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl)-diisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, sowie Polyisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, wie 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), und 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat.

[0022] Als Polyisocyanate werden bevorzugt verwendet 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI) und Naphtylendiisocyanat (NDI). Besonders bevorzugt wird 4,4'-MDI und/oder HDI verwendet.

[0023] Das besonders bevorzugt verwendete 4,4'-MDI kann geringe Mengen, bis etwa 10 Gew.-%, allophanat- oder uretoniminmodifizierte Polyisocyanate enthalten. Es können auch geringe Mengen Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat (Roh-MDI) eingesetzt werden. Die Gesamtmenge dieser hochfunktionellen Polyisocyanate sollte 5 Gew.-% des eingesetzten Isocyanates nicht überschreiten.

[0024] Für bestimmte Einsatzfälle kann es sinnvoll sein, Gemische aus 4,4'-MDI und anderen aromatischen Diisocyanaten, beispielsweise 2,2'- oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan zu verwenden. Der Anteil dieser Diisocyanate sollte jedoch 30 Gew.-% nicht übersteigen.

[0025] Die Herstellung der als Komponente (a) verwendeten Polyisocyanatprepolymeren erfolgt auf an sich bekannte Weise, indem das Polyisocyanat (a1), beispielsweise bei Temperaturen von etwa 80°C, mit den Polyetherkomponenten (a2) und gegebenenfalls den nachstehend beschriebenen Komponenten (a3), (a4) oder (a5) zum Prepolymer umgesetzt werden. Um Nebenreaktionen durch Luftsauerstoff auszuschließen, sollte das Reaktionsgefäß mit einem Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, gespült werden. Das Polyol-Polyisocyanat-Verhältnis wird so gewählt, dass der NCO-Gehalt des Prepolymeren 8 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, beträgt.

[0026] Als Polyetherkomponente (a2) und gegebenenfalls (a3) werden Polyetherpolyole verwendet. Diese werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid oder Borfluorid-Etherat aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

[0027] Bevorzugt werden Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei das Ethylenoxid in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Alkylenoxid, eingesetzt wird. Der Einbau der Alkylenoxide kann hierbei blockweise oder als statistisches Gemisch erfolgen. Besonders bevorzugt ist der Einbau eines Ethylenoxid-Endblocks ("EO-cap"), um den Gehalt an reaktiveren primären OH-Endgruppen zu erhöhen.

[0028] Erfindungsgemäß werden als Startermolekül zur Herstellung der Polyetherolkomponente (a2) nur dreiwertige Alkohole, d.h. Triole verwendet. Beispiele hierfür sind Glycerin und Trimethylolpropan.

[0029] Es ist jedoch möglich, auch ein Gemisch aus dreiwertigen Alkoholen als Startermolekül zu verwenden.

[0030] Es ist besonders bevorzugt, dass die Triole als alleinige Startersubstanz verwendet werden.

[0031] Die Polyetherpolyole (a2), vorzugsweise Polyoxypropylen-polyoxyethylen-polyole, besitzen also eine nominale Funktionalität von 3. Im allgemeinen weisen sie eine Hydroxylzahl von 15 bis 250, bevorzugt von 25 bis 50, auf.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung des Polyisocyanatprepolymeren (a) zusätzlich zur Polyetherolkomponente (a2) eine Polyetherolkomponente (a3) verwendet wird, die eine Hydroxylzahl von 20 bis 300, bevorzugt von mehr als 20 bis 120, aufweist und durch Alkoxylierung eines Diols erhalten wurde, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyetherolkomponente (a2) zu Polyetherolkomponente (a3) 20 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt von 10 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt.

[0033] In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung des Polyisocyanatprepolymeren (a) zusätzlich eine Komponente (a4) verwendet, die aus einer monomeren, gegenüber Isocyanat reaktive monofunktionelle Komponente mit einer Molmasse von 32 bis weniger als 450, bevorzugt von 60 bis 140 g/mol, besteht, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyetherolkomponente (a2) zu Komponente (a4) 200 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt 190 : 1 bis 40 : 1, beträgt, und/oder,

es wird zur Herstellung des Polyisocyanatprepolymeren (a) zusätzlich eine Komponente (a5) verwendet wird, die aus einer polymeren, gegenüber Isocyanat reaktive monofunktionelle Komponente mit einer Molmasse (M_w) von 300 bis 30000, bevorzugt von 1000 bis 12000 g/mol besteht, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyetherolkomponente (a2) zu Polyetherolkomponente (a5) 20 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

[0034] Bevorzugt wird zur Herstellung des Isocyanatprepolymers neben der Isocyanatkomponente (a1) die

Komponenten (a2) und gegebenenfalls (a3) oder die Komponenten (a2) und gegebenenfalls (a4) und/oder (a5) verwendet. Insbesondere werden zur Herstellung des Isocyanatprepolymers nur die Komponenten (a1) und (a2) verwendet.

[0035] Als Komponente (a4) können beispielsweise monomere einwertige Alkohole, Thioalkohole oder Amine verwendet werden. Bevorzugt werden als Komponente (a4) monomere Monoole verwendet. Im allgemeinen versteht man unter monomeren Monoole einwertige Alkohole, bevorzugt verwendet werden Dipropylenglykolmonomethylether, lineare oder verzweigte Homologe des Methanols oder Gemische daraus.

[0036] Als Komponente (a5) können beispielsweise polymere einwertige Alkohole, Thioalkohole oder Amine verwendet werden. Bevorzugt werden als Komponente (a5) polymere Monoole verwendet. Beispiele für polymere Monoole (a5) stellen mit einer OH-Gruppe monofunktionalisierte Polybutadiene dar.

[0037] Sofern die Komponenten (a3) und (a4) verwendet werden, so wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt neben der Polyetherolkomponente (a2) entweder die Polyetherolkomponente (a3) oder die Komponente (a4) zugegeben, jedoch nicht (a3) und (a4) gemeinsam.

[0038] Es ist bevorzugt, dass zur Herstellung des Polyisocyanatprepolymeren (a) keine niedermolekularen lineare oder verzweigte Diöle (Kettenverlängerungsmittel) zugegeben werden. Darunter versteht man im allgemeinen verzweigte oder unverzweigte Diöle, beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diöle, wie z.B. Alkandiole mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder Dialkylenglykole mit 4 bis 8, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit einem Molekulargewicht von weniger als 300 g/mol, wie beispielsweise Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol oder Tripropylenglykol.

[0039] Die Polyetherole (b) werden ebenfalls nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt. Auch hier werden bevorzugt Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei das Ethylenoxid in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Alkylenoxid, eingesetzt wird. Der Einbau der Alkylenoxide kann hierbei blockweise oder als statistisches Gemisch erfolgen. Besonders bevorzugt ist der Einbau eines Ethylenoxid-Endblocks ("EO-cap"), um den Gehalt an reaktiven primären OH-Endgruppen zu erhöhen.

[0040] Erfindungsgemäß werden zur Herstellung der Polyole (b) als Startermolekül nur zweiwertige Alkohole, d.h. Diöle verwendet. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und Butandiol-1,4. Es ist jedoch möglich, auch ein Gemisch aus zweiwertigen Alkoholen als Startermolekül zu verwenden.

[0041] Es ist besonders bevorzugt, dass die Diöle als alleinige Startersubstanz zur Herstellung der Polyole (b) verwendet werden.

[0042] Weiterhin können als Polyetherole (a2), gegebenenfalls (a3) und (b) sogenannte niedrig ungesättigte Polyetherole verwendet werden. Unter niedrig ungesättigten Polyolen werden im Rahmen dieser Erfindung insbesondere Polyetheralkohole mit einem Gehalt an ungesättigten Verbindungen von kleiner als 0,02 meg/g, bevorzugt kleiner als 0,01 meg/g, verstanden. Ihre Hydroxylzahl liegt vorzugsweise im gleichen Bereich wie die der vorstehend beschriebenen nicht niedrig ungesättigten Polyole.

[0043] Derartige Polyetheralkohole werden zumeist durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen daraus, an die oben beschriebenen Diöle oder Triöle in Gegenwart von hochaktiven Katalysatoren hergestellt. Derartige hochaktive Katalysatoren sind beispielsweise Cäsiumhydroxid oder Multimetallcyanidkatalysatoren, bevorzugt Doppelmetallcyanidkatalysatoren, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Die DMC-Katalysatoren werden zumeist durch Umsetzung eines Metallsalzes mit einer Cyanometallatverbindung hergestellt. Diese Umsetzung kann in Anwesenheit von organischen Liganden durchgeführt werden. Ein häufig eingesetzter DMC-Katalysator ist das Zinkhexacyanocobaltat. Der DMC-Katalysator kann nach der Umsetzung im Polyetheralkohol belassen werden, üblicherweise wird er entfernt, beispielsweise durch Sedimentation oder Filtration.

[0044] Die Umsetzung des Prepolymers (a) mit der Polyetherolkomponente (b) kann in Gegenwart von Kettenverlängerungsmitteln (c) erfolgen. Unter Kettenverlängerungsmittel versteht man im allgemeinen verzweigte oder unverzweigte Diöle mit einem Molekulargewicht von weniger als 300 g/mol, wie beispielsweise Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol. Die Kettenverlängerungsmittel (c) werden üblicherweise in einer Menge von 1 bis 25 Gewichtsteile, bevorzugt von 5 bis 15 Gewichtsteile, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (f), eingesetzt.

[0045] Die Umsetzung des Prepolymers (a) mit der Polyetherolkomponente (b) erfolgt in Gegenwart von Wasser als Treibmittels (d). Gegebenenfalls können neben Wasser noch weitere physikalisch wirkende Treibmittel, wie beispielsweise Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Dichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlortetrafluorethan, 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,1-Trichlordifluorethan, 1,1,1-Trichlorfluorethan und Mischungen davon sowie Kohlenwasserstoffe wie z.B. Pentan oder Cyclopentan oder zur Sättigung den Komponenten zugeführte Gase wie Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid zugegeben werden. Die Menge an Wasser beträgt im allgemeinen 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) bis (e). Die gegebenenfalls vorhandenen physikalischen Treibmittel werden üb-

licherweise in einer Menge von 0.1 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) bis (e) eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Wasser als alleiniges Treibmittel eingesetzt.

[0046] Als Katalysatoren (e) zur Herstellung der Polyurethane werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) mit den Polyisocyanatprepolymer (a) stark beschleunigen (Vernetzungskatalysatoren). Zusätzlich oder alternativ werden Katalysatoren, die insbesondere die Umsetzung von Wasser mit Isocyanat zur Carbaminsäure unterstützen, sogenannte Treibkatalysatoren, verwendet.

[0047] In Betracht kommen beispielsweise Zinn(II)-Verbindungen wie Zinndiacetat oder Zinndioctoat oder Di-alkylzinn-IV-salze wie Dibutyl-zinndilaurat usw. Die Metallverbindungen werden gewöhnlich in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Triethylamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, 1,2-Dimethylimidazol oder vorzugsweise Triethylendiamin (Dabco).

[0048] Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Formkörper können gegebenenfalls auch noch Zusatzstoffe (f) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, äußere und innere Trennmittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolysensschutzmittel, Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren oder Thermostabilisatoren, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen oder Gemische daraus.

[0049] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die Polyisocyanatprepolymere (a) (= B-Komponente) und die Komponenten (b) bis (f) (= A-Komponente) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der B-Komponente zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der A-Komponente 1 : 0,8 bis 1 : 1,25, vorzugsweise 1 : 0,9 bis 1 : 1,15 beträgt. Ein Verhältnis von 1 : 1 entspricht hierbei einem NCO-Index von 100.

[0050] Die Polyurethane werden im allgemeinen als Formkörper hergestellt. Dazu werden sie im allgemeinen nach dem one-shot-Verfahren mit Hilfe der Niederdruck- oder Hochdrucktechnik in geschlossenen, zweckmäßigerweise temperierten Formwerkzeugen hergestellt. Die Formwerkzeuge bestehen gewöhnlich aus Metall, z.B. Aluminium oder Stahl. Diese Verfahrensweisen werden beispielsweise beschrieben von Piechota und Röhr in "Integralschaumstoff", Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1975, oder im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, 2. Auflage, 1983, Seiten 333ff.

[0051] Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 15 bis 90°C, vorzugsweise von 20 bis 35°C gemischt und gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke oder unter hohem Druck im sogenannten Gegenstrominjektionsverfahren durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 90°C, vorzugsweise 30 bis 60°C.

[0052] Die Verdichtungsgrade zur Herstellung der Formkörper mit verdichteter Randzone und zelligem Kern liegen im allgemeinen im Bereich von 1,1 bis 8,5, vorzugsweise von 2 bis 7.

[0053] Die erfindungsgemäßen Polyurethane können beispielsweise für die Herstellung von Schuhsohlen und Lenkräder verwendet werden. Ebenfalls können die erfindungsgemäßen Polyurethane für die Herstellung von Materialien zur Schwingungsdämpfung, beispielsweise in Kfz-Fußmatten, verwendet werden.

[0054] Die vorliegende Erfindung soll durch nachstehende Beispiele veranschaulicht werden.

Beispiele:

Verwendete Einsatzstoffe:

Isocyanat 1: Lupranat ME (4,4'-MDI)

Isocyanat 2: Lupranat MM103 (Uretonimin-modifiziertes 4,4'-MDI, NCO = 29,5%)

ISO 500: Isocyanat-Prepolymer der Firma Elastogran auf Basis von 4,4'-MDI, Poly(oxypropylenglykol) und kurzkettigen Diolen, NCO-Gehalt = 20,5%

Polyol 1: Polyether-Polyol, OHZ = 27, nominale Funktionalität $f = 3$, Verhältnis von PO/EO = 77/21, EO-cap

Polyol 2: Polyether-Polyol, OHZ = 29, nominale Funktionalität $f = 2$, Verhältnis von PO/EO = 81/19, EO-cap

Polyol 3: Polyether-Polyol, OHZ = 32 bis 38, nominale Funktionalität $f = 3$, Verhältnis von PO/EO = 84/13, EO-cap

Polyol 4: Polyether-Polyol, OHZ = 98 bis 110, nominale Funktionalität $f = 2$, 100% PO

B14: 1,4-Butandiol

EG: Monoethylenglykol

DEG: Diethylenglykol

DPG: Dipropylenglykol

Monool 1: Dipropylenglykolmonomethylether

Monool 2: Polybutadien mit einer OHZ von 12

Monool 3: n-Butanol

Monool 4: n-Oktanol

Z: Zellregulator, Dabco DC 193 (Air Products)
 K1: Amin-Katalysator, Lupragen N203 (BASF)
 K2: Zinn-Katalysator

[0055] Sofern nicht anderes angegeben beziehen sich alle Angaben bezüglich der verwendeten Einsatzstoffe in nachfolgenden Tabellen auf Gewichtsteile.

Allgemeine Versuchsvorschrift:

[0056] Die in nachstehenden Tabellen angegebenen Gewichtsteile der Polyol-Komponenten (A-Komponenten) und Prepolymere (B-Komponenten) wurden bei Raumtemperatur (etwa 20°C) gemischt und die Mischung in ein auf 50°C temperiertes, plattenförmiges Formwerkzeug in einer solchen Menge eingebracht, dass nach dem Aufschäumen und Aushärten eine Integralschaumplatte mit einer Gesamtdichte von 550 g/l resultierte.

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele V1 und V2:

Prepolymer: Triol als Startermolekül

Polyol-Komponente: Diol als Startermolekül

Tabelle 1: Prepolymere (B-Komponenten)

Prepolymer	A	B
Isocyanat 1	48,3	54,9
Isocyanat 2	2,5	2,3
Polyol 1	49,2	-
Polyol 2	-	-
Polyol 3	-	42,8
DPG	-	-
NCO-Gehalt [%]	15,7	18,0
Viskosität [mPas] (bei 25°C)	819	553
Lagerstabilität ^{a)}	+	+

Tabelle 2: Polyol-Komponenten (A-Komponenten)

Polyol-Komponente	1	2	3	4	5
Polyol 1	-	-	-	29,69	30,62
Polyol 2	84,23	84,86	84,00	58,29	60,00
B14	12,5	12,0	-	9,4	-
EG	-	-	6,4	-	5,8
DEG	-	-	6,6	-	-
Wasser	0,53	0,50	0,55	0,40	0,51
Z	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
K1	2,5	2,4	2,0	2,0	2,8
K2	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02

Tabelle 3: Verarbeitungseigenschaften und mechanische Werte

Beispiel	1	2	3	V1	V2
Prepolymer	A	B	B	ISO 500	ISO 500
Polyol-Komp.	1	2	3	4	5
Mischungsverhältnis	112	96	110	66	63
Index	95	97	97	95	94
Härte [Shore A]	49	53	55	55	51
Entformzeit [Min.]	<4:15	<4:15	<4:15	<4:00	<4:00
Zugfestigkeit [N/mm ²]	3,6	3,8	4,2	4,3	3,2
Dehnung [%]	380	335	377	348	450
Rückprallelastizität [%]	44	43	43	27	33
Weiterreißfestigkeit [N/mm]	8,1	8,8	7,7	8,7	8,0
Dauerbiegetest bei RT	1,1	1,2	1,2	4,0	1,2
Verarbeitungsfenster bei RT	92-98	93-101	93-97	92-95	92-95
Dauerbiegetest bei -15°C	0,3	1,3	B	B	B
Verarbeitungsfenster bei -15°C	90-98	93-101	-	-	-

Beispiele 4 bis 7 und Vergleichsbeispiele V3 und V4.

Prepolymer: Diol/Triol als Startermolekül,
Polyol-Komponente: Diol als Startermolekül

Tabelle 4: Prepolymere

Prepolymer	A	B	C
Isocyanat 1	45,6	52,1	52,7
Isocyanat 2	2,4	2,2	2,3
Polyol 1	44,6	-	-
Polyol 2	7,4	15,8	-
Polyol 3	-	30,0	22,5
Polyol 4	-	-	22,5
DPG	-	-	-
NCO-Gehalt [%]	14,8	17,2	16,0
Viskosität [mPas] (bei 25°C)	936	945	906
Lagerstabilität	+	+	+

Tabelle 5: Polyol-Komponenten

Polyol-Komponente	1	2	3	4	5	6
Polyol 1	-	-	-	-	29,69	30,62
Polyol 2	82,35	84,20	86,95	84,43	58,29	60,00
B14	14,0	12,5	-	13,4	9,4	-
EG	-	-	7,0	-	-	5,8
DEG	-	-	3,0	-	-	-
Wasser	0,60	0,60	0,61	0,48	0,40	0,51
Z	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
K1	2,8	2,5	2,2	2,60	2,0	2,8
K2	0,05	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02

Tabelle 6: Verarbeitungseigenschaften und mechanische Werte

Beispiel	4	5	6	7	V3	V4
Prepolymer	A	B	B	C	ISO 500	ISO 500
Polyol-Komp.	1	2	3	4	5	6
Mischungsverhältnis	132	106	106	116	66	63
Index	96	97	97	98	95	94
Härte [Shore A]	51	55	55	52	55	51
Entformzeit [Min.]	<4:00	<4:15	7:45	<4:15	<4:00	<4:00
Zugfestigkeit [N/mm ²]	3,7	3,9	3,6	4,5	4,3	3,2
Dehnung [%]	364	378	363	425	348	450
Rückprall-elastizität [%]	42	43	48	40	27	33
Weiterreißfestigkeit [N/mm]	7,9	8,6	7,3	9,0	8,7	8,0
Dauerbiegetest bei RT	1,3	1,5	1,7	1,3	4,0	1,2
Verarbeitungsfenster bei RT	93-100	95-101	95-101	96-101	92-95	92-95
Dauerbiegetest bei -15°C	0,5	0,3	0,4	0,6	B	B
Verarbeitungsfenster bei -15°C	93-101	93-101	93-101	95-101	-	-

Beispiele 8 bis 10 und Vergleichsbeispiele V5 und V6

[0057] Prepolymer: Triol/Monool als Startermolekül, Polyol-Komponente: Diol als Startermolekül

Tabelle 7: Prepolymere

Prepolymer	A	B	C
Isocyanat 1	50,0	51,3	48,9
Isocyanat 2	2,1	2,1	2,0
Polyol 1	-	-	-
Polyol 2	-	-	-
Polyol 3	47,5	45,4	35,2
Monool 1	0,44	1,1	-
Monool 2	-	-	13,8
DPG	-	-	-
NCO-Gehalt [%]	15,9	15,9	16,0
Viskosität [mPas] (bei 25°C)	953	895	875
Lagerstabilität	+	+	+

Tabelle 8: Polyol-Komponenten

Polyol-Komponente	1	2	3	4	5
Polyol 1	-	-	-	29,69	30,62
Polyol 2	83,40	81,66	83,61	58,29	60,00
B14	13,2	-	13,0	9,4	-
EG	-	7,3	-	-	5,8
DEG	-	7,7	-	-	-
Wasser	0,60	0,70	0,60	0,40	0,51
Z	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
K1	2,6	2,6	2,6	2,0	2,8
K2	0,03	0,05	0,04	0,02	0,02

Tabelle 9: Verarbeitungseigenschaften und mechanische Werte

Beispiel	8	9	10	V1	V2
Prepolymer	A	B	C	ISO 500	ISO 500
Polyol-Komp.	1	2	3	4	5
Mischungsverhältnis	117	140	114	66	63
Index	97	98	95	95	94
Härte [Shore A]	56	55	53	55	51
Entformzeit [Min.]	<4:15	<4:00	<4:15	<4:00	<4:00
Zugfestigkeit [N/mm ²]	5,9	3,9	3,9	4,3	3,2
Dehnung [%]	382	415	368	348	450
Rückprallelastizität [%]	42	41	40	27	33
Weiterreißfestigkeit [N/mm]	7,3	7,5	7,2	8,7	8,0
Dauerbiegetest bei RT	4,8	1,5	2,7	4,0	1,2
Verarbeitungsfenster bei RT	93-97	95-101	93-98	92-95	92-95
Dauerbiegetest bei -15°C	1,5	1,3	0,9	B	B
Verarbeitungsfenster bei -15°C	93-97	93-100	92-100	-	-

Auswertung der Ergebnisse:

[0058] Die Vergleichsbeispiele entsprechen rein wassergetriebenen Systemen des derzeitigen Standes der Technik. Obwohl die Dauerbiege-Eigenschaften der Vergleichssysteme bei Raumtemperatur bezüglich des Verarbeitungsfensters nur geringfügig schlechter sind, ergeben sich deutliche Unterschiede bei den Ergebnissen der Tieftemperatur-Dauerbiege-Tests. Keines der Vergleichssysteme besteht den Tieftemperatur-Dauerbiegetest. Im Gegensatz hierzu wird der Tieftemperatur-Dauerbiege-Test von den neuen Systemen über einen weiten Indexbereich bestanden. Die Prepolymere der neuen Systeme sind trotz der Abwesenheit niedermolekularer Diöle lagerstabil.

[0059] Die Bestimmung der Messwerte erfolgt nach folgenden Vorschriften: Rückprallelastizität nach DIN 53 512, Zugfestigkeit, Dehnung nach DIN 53 504, Härte Shore A nach DIN 53 505, Weiterreißfestigkeit nach DIN 53 507, Dauerbiege-Test nach DIN 53 543.

Patentansprüche

1. Polyurethan, enthaltend ein Umsetzungsgemisch von einem
 - a) Polyisocyanatprepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 8 bis 25% mit einem
 - b) Polyetherol mit einer Hydroxylzahl von 20 bis 200 und
 - c) gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln in Gegenwart von
 - d) Wasser als Treibmittel,
 - e) Katalysatoren und
 - f) gegebenenfalls Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanatprepolymer (a) hergestellt wird durch Umsetzung von einem Polyisocyanat (a1) mit einer Polyetherolkomponente (a2), die eine Hydroxylzahl von 15 bis 250 aufweist und durch Alkoxylierung eines Triols als Startermolekül erhalten wurde, und, dass das Polyetherol (b) durch Alkoxylierung eines Diols als Startermolekül erhalten wurde.

2. Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des Polyisocyanatprepolymeren (a) zusätzlich eine Polyetherolkomponente (a3) verwendet wird, die eine Hydroxylzahl von 20 bis 300 aufweist und durch Alkoxylierung eines Diols erhalten wurde, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyetherolkomponente (a2) zu Polyetherolkomponente (a3) 20 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

3. Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des Polyisocyanatprepolymeren (a) zusätzlich eine Komponente (a4) verwendet wird, die eine monomere, gegenüber Isocyanat reaktive monofunktionelle Komponente mit einer Molmasse von 32 bis weniger als 450 enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyetherolkomponente (a2) zu Komponente (a4) 200 : 1 bis 10 : 1 beträgt, und/oder, dass zur Herstellung des Polyisocyanatprepolymeren (a) zusätzlich eine Komponente (a5) verwendet wird, die eine polymere, gegenüber Isocyanat reaktive monofunktionelle Komponente mit einer Molmasse von 300 bis 30000 enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyetherolkomponente (a2) zu Komponente (a5) 20 : 1 bis 0,1 : 1 beträgt.

4. Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Alkoxylierung des Triols zur Herstellung der Komponente (a2) und/oder zur Alkoxylierung der Dirole zur Herstellung der Komponenten (a3) und (b) Propylenoxid und Ethylenoxid verwendet werden, wobei das Gewichtsverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid 70 : 30 bis 100 : 0 beträgt.

5. Polyurethan nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Triol zur Herstellung der Komponente (a2) um Glycerin, Trimethylolpropan oder einem Gemisch daraus handelt.

6. Polyurethan nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Diolen zur Herstellung der Komponenten (a3) und (b) um Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4 oder einem Gemisch daraus handelt.

7. Polyurethan nach Anspruch 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (a4) um Dipropylenglykolmonomethylether und bei der Komponente (a5) um monofunktionalisierte Polybutadiene handelt.

8. Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyurethanen um mikrozelluläre Polyurethane mit kompakter Oberfläche und einer Dichte von 100 bis 1000 g/Liter handelt, wobei die Herstellung in einem Formwerkzeug unter Verdichtung durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, durch Umsetzung von einem

a) Polyisocyanatprepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 8 bis 25% mit einem

b) Polyetherol mit einer Hydroxylzahl von 20 bis 200 und

c) gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln in Gegenwart von

d) Wasser als Treibmittel,

e) Katalysatoren und

f) gegebenenfalls Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanatprepolymer (a) hergestellt wird durch Umsetzung von einem Polyisocyanat (a1) mit einer Polyetherolkomponente (a2), die eine Hydroxylzahl von 15 bis 250 aufweist und durch Alkoxylierung eines Triols als Startermolekül erhalten wurde, und, dass das Polyetherol (b) durch Alkoxylierung eines Diols als Startermolekül erhalten wurde.

10. Verwendung der Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Schuhsohlen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen